

PCT/JP 03/09445

10/522745

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.07.03

REC'D 12 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年 7月31日
Date of Application:

出願番号 特願2002-224158
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2002-224158]

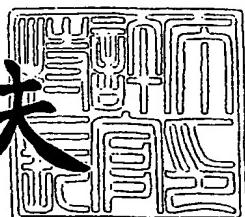
出願人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願
【整理番号】 2002104
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 9/00
C08L 53/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 池田 新也

【特許出願人】

【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热可塑性エラストマー成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 重量平均分子量が14,000～100,000のポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する、芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体55～95重量%、(b) 芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体0～40重量%および(c) 重量平均分子量が5,000～300,000のポリイソプレン5～33重量%からなり、(a)、(b) および(c) の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14～30重量%である热可塑性エラストマー組成物からなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低硬度でありながら、圧縮永久歪に優れ、十分な引張強度を有する热可塑性エラストマー成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、热可塑性エラストマーは、架橋ゴムと比較して、架橋反応工程が不要であるので生産面で有利であり、かつ、再利用も容易である。また、热可塑性エラストマーは、通常、架橋剤を配合することなく使用できるので、衛生的なポリマーである。

【0003】

このような热可塑性エラストマーとして、スチレン系热可塑性エラストマー、オレフィン系热可塑性エラストマー、塩ビ系热可塑性エラストマー、ポリウレタン系热可塑性エラストマー、ポリアミド系热可塑性エラストマー等が知られているが、それらは、加硫ゴムに比して、一般に、硬度が高く、圧縮永久歪が大きい。

【0004】

热可塑性エラストマーに、架橋剤を配合して架橋反応を行うことにより、圧縮

永久歪の改良を行うことは可能であるが、反面、硬度がさらに上昇する。

また、熱可塑性エラストマーに可塑剤を多量に配合して、低硬度の成形体を得ることは可能であるが、一般に、引張強度が低下したり、得られた成形体から可塑剤がブリードしたりするという問題が生じる。

【0005】

そこで、従来より、そのような問題を克服しつつ、硬度を低下させるとともに、圧縮永久歪が小さい熱可塑性エラストマーを得る検討がなされてきた。

例えば、特開昭61-243852号公報には、スチレン系ブロック共重合体、低分子量ポリオレフィン系軟化剤、可塑剤およびポリオレフィン系加工助剤からなる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。しかしながら、このような熱可塑性エラストマー組成物の硬度は、JIS A硬度で50～75とまだ高い。

【0006】

また、特開平8-41283号公報には、ポリスチレンブロックを少なくとも2つ含むブロック共重合体の水素添加物、低分子量の共役ジエン系重合体の水素添加物およびポリオレフィン系樹脂からなる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。しかしながら、具体的に示されているものは、圧縮永久歪は良好で、引張強度に優れるものの、その硬度は、JIS A硬度で70を超えるものである。

【0007】

さらに、特開2000-44691号公報には、ポリ芳香族ビニルブロックとポリ共役ジエンブロックを有するブロック共重合体の水素添加物、非芳香族系オイルおよびポリオレフィン系樹脂を、特定の順序で、二軸押出機で混練して得られる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。しかしながら、具体的に示されているものは、JIS A硬度が22と低硬度で、かつ、圧縮永久歪も良好であるものの、引張強度が約4 MPa程度であり、引張強度に劣る。

以上のように、硬度を低下させた、圧縮永久歪が小さい、熱可塑性エラストマーを得ようとしても、低硬度化には限界があり、また、ブリードが少なくなる方法で相当量のオイルを配合することで十分な低硬度化をはかっても、引張強度が

不十分なものとならざるを得なかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑み、低硬度でありながら、圧縮永久歪に優れ、十分な引張強度を有する熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討した結果、特定の重量平均分子量のポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する、芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体と特定の分子量のポリイソプレンとを特定量比で含有する熱可塑性エラストマー組成物を用いると、上記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させるに至った。

【0010】

かくして、本発明によれば、(a) 重量平均分子量が14,000～100,000のポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する、芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体55～95重量%、(b) 芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体0～40重量%および(c) 重量平均分子量が5000～3000000のポリイソプレン5～33重量%からなり、(a)、(b) および(c) の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14～30重量%である熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の成形体は、(a) 重量平均分子量が14,000～100,000のポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する、芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体55～95重量%、(b) 芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体0～40重量%および(c) 重量平均分子量が5000～3000000のポリイソプレン5～33重量%からなり、(a)、(b) および(c) の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14～30重量%である熱可塑性エラス

トマー組成物からなる。

【0012】

本発明で用いる芳香族ビニルーアイソプレンブロック共重合体（a）（以下、「（a）成分」という）は、ポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有するものであり、重合体ブロックを少なくとも3つ有するものである。

【0013】

（a）成分中のポリ芳香族ビニルブロックは、（a）成分の重合体鎖において、芳香族ビニル単量体単位を主たる構成単位として含有する部分をいう。ポリ芳香族ビニルブロックは、芳香族ビニル単量体単位含有量が80重量%以上のものが好ましく、芳香族ビニル単量体を単独重合したものが特に好ましい。

【0014】

芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレンなどが挙げられる。なかでも、スチレンが好ましく使用できる。

【0015】

（a）成分中のポリ芳香族ビニルブロックは、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、芳香族ビニル単量体と、芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体とを共重合したものであってもよい。芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどの共役ジエン単量体が好ましく挙げられる。

【0016】

（a）成分中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量は、14, 000～100, 000であることを要し、より好ましくは16, 000～80, 000、特に好ましくは22, 000～50, 000のものである。ポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量が小さすぎると熱可塑性エラストマー組成物の圧縮永久歪が悪く、逆に大きすぎると熱可塑性エラストマー組成物の流動性が悪くなり、射出成形性に劣る。

【0017】

(a) 成分中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

【0018】

(a) 成分中のポリイソプレンブロックは、(a) 成分の重合体鎖において、イソプレン単位を主たる構成単位として含有する部分をいう。ポリイソプレンブロックは、イソプレン単位含有量が80重量%以上のものが好ましく、イソプレンを単独重合したものが特に好ましい。

【0019】

(a) 成分中のポリイソプレンブロックは、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、イソプレンと、イソプレンと共に重合可能な单量体とを共重合したものであってもよい。イソプレンと共に重合可能な单量体としては、前記の芳香族ビニル单量体；1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペントジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン单量体；が好ましく挙げられる。

【0020】

(a) 成分の芳香族ビニル单量体単位含有量は、通常、15～75重量%、好ましくは17～50重量%、より好ましくは20～40重量%である。

【0021】

(a) 成分におけるイソプレン単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは5～10重量%である。

【0022】

(a) 成分の重量平均分子量は、好ましくは120,000～1,200,000、より好ましくは140,000～1,000,000、特に好ましくは160,000～800,000である。

【0023】

(a) 成分の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

Mn) は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

【0024】

熱可塑性エラストマー組成物中の(a)成分の割合は、55～95重量%であることを要し、好ましくは55～90重量%、より好ましくは55～85重量%である。この割合が少なすぎると、成形体の引張強度が大きく低下し、圧縮永久歪が悪化し、逆に多いと、硬度が高くなる。

【0025】

芳香族ビニルーアソブレンジプロック共重合体(b)（以下、「(b)成分」ともいう。）は、ただ1つのポリ芳香族ビニルプロックとただ1つのポリイソブレンプロックとからなるプロック共重合体である。

【0026】

(b)成分中のポリ芳香族ビニルプロックは、(b)成分の重合体鎖において、芳香族ビニル単量体単位を主たる構成単位として含有する部分をいう。ポリ芳香族ビニルプロックは、芳香族ビニル単量体単位含有量が80重量%以上のものが好ましく、芳香族ビニル単量体単位のみからなるものがより好ましい。

【0027】

芳香族ビニル単量体としては、前記と同様のものが挙げられる。なかでも、ステレンが好ましく使用できる。

【0028】

(b)成分中のポリ芳香族ビニルプロックは、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、芳香族ビニル単量体と、芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体とを共重合したものであってもよい。芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン単量体が好ましく挙げられる。

【0029】

(b)成分中のポリ芳香族ビニルプロックの重量平均分子量も、(a)成分中のポリ芳香族ビニルプロックと同様に、好ましくは14,000～100,000

0、より好ましくは16,000～80,000、特に好ましくは22,000～50,000のものである。

【0030】

(b) 成分中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

【0031】

(b) 成分中のポリイソプレンブロックは、(b) 成分の重合体鎖において、イソプレン単位を主たる構成単位として含有する部分をいう。ポリイソプレンブロックは、イソプレン単位含有量が80重量%以上のものが好ましく、イソプレン単位のみからなるものがより好ましい。このイソプレン単位含有量が少なすぎると、成形体の硬度が高くなる傾向にある。

【0032】

(b) 成分中のポリイソプレンブロックは、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、イソプレンと、イソプレンと共に重合可能な单量体とを共重合したものであってもよい。イソプレンと共に重合可能な单量体としては、前記の芳香族ビニル单量体；1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン单量体；が好ましく挙げられる。

【0033】

(b) 成分の芳香族ビニル单量体单位含有量は、通常、15～75重量%、好ましくは17～50重量%、より好ましくは20～40重量%である。

【0034】

(b) 成分におけるイソプレン単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは5～10重量%である。

【0035】

(b) 成分の重量平均分子量は、好ましくは60,000～250,000、より好ましくは70,000～230,000、特に好ましくは80,000～

220,000である。

【0036】

(b) 成分の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

【0037】

熱可塑性エラストマー組成物中の (b) 成分の割合は、0~40重量%であることを要し、好ましくは1~35重量%、より好ましくは5~30重量%である。(b) 成分が多すぎると、成形体の引張強度が大きく低下し、圧縮永久歪が悪化する。

【0038】

(a) 成分の製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法が採用でき、例えば、アニオンリビング重合法により、ポリ芳香族ビニルブロックおよびポリイソプレンブロックを、それぞれ逐次的に重合する方法や、リビング性の活性末端を有するブロック共重合体を製造した後、それとカップリング剤とを反応させてカップリングしたブロック共重合体として製造する方法が採用できる。

【0039】

(b) 成分の製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法が採用でき、例えば、アニオンリビング重合法により、ポリ芳香族ビニルブロックおよびポリイソプレンブロックを、逐次的に重合する方法が採用できる。

【0040】

なお、(a) 成分と (b) 成分は、上記のようにそれぞれ別々に製造してもよいが、以下のように、それぞれの重合工程を1つにまとめて、(a) 成分と (b) 成分の混合物として製造することもできる。

【0041】

アニオンリビング重合法を用いて、第一に、重合溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて芳香族ビニル単量体を重合して、リビング性の活性末端を有するポリ芳香族ビニルブロックを形成する（「第1工程」ともいう。）；第二に、ポリ芳香族ビニルブロックのリビング性の活性末端からイソプレンを重合して、リビング

性の活性末端を有する芳香族ビニルーイソプレンジブロック共重合体を得る（「第2工程」ともいう。）；第三に、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニルーイソプレンジブロック共重合体の一部とカップリング剤とを反応し、カップリングした芳香族ビニルーイソプレンー芳香族ビニルブロック共重合体（（a）成分に相当する。）を形成する（「第3工程」ともいう。）；第四に、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニルーイソプレンジブロック共重合体の残部を重合停止剤で、そのリビング性の活性末端を失活させて芳香族ビニルーイソプレンジブロック共重合体（（b）成分に相当する。）を形成させる（「第4工程」ともいう。）；ことにより、（a）成分と（b）成分の混合物として製造できる。以下、具体的に順を追って説明する。

【0042】

第1工程においては、重合溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて芳香族ビニル単量体を重合して、リビング性の活性末端を有するポリ芳香族ビニルブロックを形成する。

【0043】

重合溶媒としては、重合開始剤に不活性なものであれば特に限定されず、例えば、鎖状炭化水素溶剤、環式炭化水素溶剤またはこれらの混合溶剤が使用できる。鎖状炭化水素溶剤としては、n-ブタン、イソブタン、n-ヘキサン、1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、n-ペンタン、トランス-2-ペンタン、ネオペンタンおよびこれらの混合物などが例示される。環式炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどが例示される。重合温度の制御および重合体の分子量の制御が行ない易い点で、鎖状炭化水素溶剤と環式炭化水素溶剤とを、好ましくは重量比5:95~50:50、より好ましくは重量比10:90~40:60で混合して用いる。

重合溶媒の使用量は、重合に使用する単量体100重量部あたり、通常、100~1000重量部、好ましくは150~400重量部である。

【0044】

アニオン重合開始剤は、特に限定されず、芳香族ビニル単量体およびイソプレ

ンの重合に用いられる公知のものが使用でき、その具合例としては、メチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなどの有機モノリチウム開始剤が挙げられる。これらの中でもn-ブチルリチウムが好ましい。重合開始剤の使用量は、常法に基づき、所望の重量平均分子量を有する重合体が得られるよう、適宜決定すればよい。

【0045】

また、重合速度を調整し、分子量分布の狭い重合体を製造し易い点で、極性化合物の存在下に重合を行うことが好ましい。極性化合物としては、25℃で測定した比誘電率が2.5～5.0の芳香族エーテル、脂肪族エーテルまたは第3級アミンが好ましく使用できる。このような極性化合物の具体例としては、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族エーテル；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの第3級モノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミンなどの第3級ポリアミン類が挙げられる。なかでも、テトラメチルエチレンジアミンが好ましく使用できる。

極性化合物の使用量は、アニオン重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.05～0.5モル、より好ましくは0.01～0.1モルの範囲である。

【0046】

第2工程においては、ポリ芳香族ビニルブロックのリビング性の活性末端からイソプレンを重合して、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体を得る。ここで、イソプレンは急激な反応熱の発生を抑制するために、連続的に添加しながら反応させることが好ましい。

【0047】

第3工程においては、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体の一部とカップリング剤とを反応し、カップリングした芳香族ビニル-イソプレン-芳香族ビニルブロック共重合体((a)成分に相当する。)を形成する。

【0048】

カップリング剤は、重合体分子のリビング活性末端と反応して、該重合体分子

と結合する部位を2以上有する化合物である。

反応部位が2つある2官能性カップリング剤として、ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどの2官能性ハロゲン化シラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどの2官能性アルコキシシラン；ジクロロエタン、ジプロモエタン、メチレンクロライド、ジブロモメタンなどの2官能性ハロゲン化アルカン；ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの2官能性ハロゲン化スズ；安息香酸、CO、2-クロロプロペンなどが挙げられる。

【0049】

反応部位が3つ以上ある3官能性以上のカップリング剤としては、トリクロロエタン、トリクロロプロパンなどの3官能性ハロゲン化アルカン；テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどの4官能性ハロゲン化シラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどの4官能性アルコキシシラン；テトラクロロスズ、テトラブロモスズなどの4官能性スズ化合物；などが挙げられる。

これらの中では、2官能性カップリング剤が好ましく、ジメチルジクロロシランがより好ましい。

カップリング剤の使用量は、カップリングした芳香族ビニル-イソプレーン-芳香族ビニルブロック共重合体（(a)成分に相当する。）の量が所望の範囲になるよう、適宜決定すればよい。

【0050】

第4工程においては、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソプレーンジブロック共重合体の残部を重合停止剤で、そのリビング性の活性末端を失活させて芳香族ビニル-イソプレーンジブロック共重合体（(b)成分に相当する。）を形成させる。

【0051】

重合停止剤としては、アニオンリビング重合において通常使用されるものが使用でき、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類

、塩酸、酢酸などの無機酸または有機酸などが挙げられる。

【0052】

以上 の方法により、(a)成分と(b)成分とを含む溶液が得られる。この溶液に、必要に応じて老化防止剤を添加した後、スチームストリッピングのような公知の重合体分離法により重合体を分離し、乾燥工程を経て(a)成分と(b)成分の混合物が得られる。

【0053】

上記の(a)成分と(b)成分の混合物を製造する場合、(a)成分および(b)成分の合計量に対する(a)成分の割合は、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上となるようとする。この割合が少なすぎると、本発明における熱可塑性エラストマー組成物を製造する際に、別途製造した(a)成分を追加する必要が生じる場合がある。この割合は、カップリング剤の使用量によって調整できる。

【0054】

本発明で用いるポリイソプレン(c)(以下、「(c)成分」ともいう。)の重量平均分子量は5,000~300,000であることを要し、好ましくは10,000~250,000、より好ましくは30,000~200,000の範囲のものである。この重量平均分子量が小さすぎると、引張強度が大きく低下し、成形体表面がべたつき、逆に大きすぎると、硬度が上昇し、圧縮永久歪が悪化する。

【0055】

(c)成分の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。

【0056】

(c)成分は、その重合体鎖において、イソプレン単位を主たる構成単位として含有する。(c)成分は、イソプレン単位含有量が80重量%以上のものが好ましく、イソプレン単位のみからなるものがより好ましい。

【0057】

(c) 成分は、イソプレンの単独重合体であることが好ましいが、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、イソプレンおよびイソプレンと共重合可能な单量体の共重合体であってもよい。イソプレンと共重合可能な单量体としては、前記の芳香族ビニル单量体、およびブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン单量体が好ましく挙げられる。

【0058】

(c) 成分におけるイソプレン単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは5～10重量%である。

【0059】

(c) 成分の製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法が採用でき、例えば、重合溶媒中、前記のアニオン重合開始剤を用いてイソプレンを重合する方法が採用できる。

【0060】

熱可塑性エラストマー組成物中の(c)成分の割合は、5～33重量%であることを要し、好ましくは10～30重量%、より好ましくは15～30重量%である。(c)成分が少なすぎると、硬度が高く、逆に多すぎると、引張強度が低下し、成形体表面がべたつきやすくなる。

【0061】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物においては、(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計量に対する芳香族ビニル单量体単位含有量が14～30重量%の範囲にあることが必須である。この含有量は14～28重量%にあることが好ましく、16～25重量%の範囲にあることがより好ましい。この含有量が少なすぎると圧縮永久歪が悪化し、逆に多すぎると硬度が高くなる。

【0062】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物の物性値として、JIS K-6301における70℃、22時間後の圧縮永久歪が好ましくは60%以下、より好ましくは40%以下であり、硬度(JIS A)が好ましくは40以下、より好ましくは10～30であり、かつ、引張強度(JIS K6301)が好まし

くは6 MPa以上、より好ましくは8 MPa以上のものである。これらの物性値を満足するものが、低硬度でも、圧縮永久歪に優れ、十分な引張強度を有する成形体を提供しうる。

【0063】

かかる望ましい物性値を付与するためには、上記した組成要件を満足する中でも特に、(a) 成分におけるポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量と(c) 成分の含有量を好ましい範囲に調整することが好ましい。

【0064】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は特に限定されない。別個に製造した(a) 成分、(b) 成分および(c) 成分を混練して製造してもよく、あるいはこれらを溶液の状態で混合し、重合体を分離して乾燥することにより製造してもよい。

(a) 成分と(b) 成分の混合物として製造されたものに、別途製造された(c) 成分を混合して製造してもよい。

【0065】

本発明で用いる熱可塑性エラストマー組成物には、さらに必要に応じて、(a) 成分、(b) 成分および(c) 成分以外のエラストマーのほか、従来公知の、熱可塑性樹脂、充填剤、補強纖維、軟化剤、酸化防止剤、難燃剤、抗菌剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、アンチプロッキング剤、スリップ剤、帯電防止剤などの配合剤を所定量含んでいてもよい。

【0066】

(a) 成分、(b) 成分および(c) 成分以外のエラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-ステレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-ステレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリブタジエンゴム、ポリイソブチレンゴム、ポリ

イソプレンゴム、天然ゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

【0067】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンおよびその変性物、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。

【0068】

充填剤としては、例えば、クレー、珪藻土、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム、各種の金属粉、木粉、ガラス粉、セラミックス粉などの他、ガラスバルーン、シリカバルーンなどの無機中空フィラー；ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体などからなる有機中空フィラー；が挙げられる。

【0069】

補強繊維としては、例えば、ワラ、毛、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバーなどの短繊維および長繊維が挙げられる。

【0070】

軟化剤としては、例えば、芳香族系プロセスオイル、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油；ポリブテン、ポリイソブチレンなどの液状重合体；などが挙げられる。

【0071】

酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル・テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]などのヒンダードフェノール系化合物；ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどのチオジカルボキシレートエステル類；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト

、4, 4' - プチリデンービス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイトなどの亜磷酸塩類などが挙げられる。

【0072】

本発明の成形体は、上記の熱可塑性エラストマー組成物からなり、該熱可塑性エラストマー組成物を、射出成形法（インサート成形法、二色成形法、サンドイッチ成形法、ガスインジェクション成形法等）、押出成形法、インフレーション成形法、Tダイフィルム成形法、ラミネート成形法、ブロー成形法、中空成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、回転成形法、トランスファー成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法などの成形方法を用いて成形されてなる。

成形方法は、成形品の形状等にあわせて、適切な成形方法が選択されるが、上記の熱可塑性エラストマー組成物の成形方法としては、特に、射出成形法が好適である。

【0073】

本発明の成形体は、その特性を生かした、フィルム、トレイ、飲料容器の栓、食器などの食品用途；床ずれ防止マット、粘着性除塵ロール、ゴミ除去ロールなどの日用雑貨用途；ラジコンタイヤ、人形などの玩具用途；ボール、グリップ、衝撃吸収材などの運動用具用途；指サック、デスクマットなどの文具用途；ワイパー、エアバッグ装置の収納カバーなど自動車内外装用途；土木シート・防水シートなどの土木・建築用途；AV機器用途；冷蔵庫用ガスケットなどの家電機器用途；コピー機、ファックス、レジスター、印刷機、改札機などにおける給紙ロール、紙送りロール、加圧ロール、定着ロール、排出ロールなどのOA機器・事務機器用途；衣料用途；はき物、靴などの履物用途；テキスタイル用途；輸液チューブ、薬栓、カテーテル、医療機器のガスケット・キャップなどの医療用途；紙オムツ・生理用品等の衛生用品；化学・鉱工業用資材；包装輸送用資材；農・畜・水産資材；などの分野で広く用いることができる。

【0074】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例および参考例中の部および%は、特に断りのないかぎり、重量基準である。

【0075】

(重合体の特性値の測定)

重合体の重量平均分子量は、テトラヒドロフランをキャリアーとし、ポリスチレン換算値として高速液体ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定した。

(a) 成分と(b)成分の割合は、高速液体ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより得られた各共重合体のピーク面積から求めた。

共重合体の組成は、¹H-NMRにより測定した。

【0076】

(物性評価用試料の作成)

射出成形機（ニッセイプラスチック社製FS80S12ASE）を用いて、得られたペレットを供給して、厚みが2mmで9cm四方の平板を成形した。この平板を、硬度および引張強度を測定する試料とした。

得られたペレットを、金型を用いて、140℃で5分間、圧縮成形し、室温まで冷却した後、圧縮永久歪を測定するための試験片を金型から脱型した。

【0077】

(物性評価方法)

試料の硬度は、JIS K6301に準じて、JIS A型硬度計にて測定した。

試料の引張強度は、JIS K6301に準じて、500cm/分の引張速度で伸張させ、破断時の応力(MPa)で示す。

試料の圧縮永久歪は、JIS K6301に準じて、25%圧縮、70℃で2時間熱処理した後の、圧縮永久歪率(%)で示す。

【0078】

(参考例1)

耐圧反応器を用い、シクロヘキサン112部、N,N,N',N'—テトラメチルエチレンジアミン（「TMEDA」と略号で示す。）0.000728部およびスチレン11.7部を40℃で攪拌しているところに開始剤n—ブチルリチウム0.0267部を添加し、50℃に重合温度を上げながら1時間重合した。

この時点でのスチレンの重合転化率は100%であった。反応液の一部を採取して、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、ポリスチレンプロックの重量平均分子量を測定し、表1に示す。

引き続き、イソプレン36.3部を反応温度が50℃から60℃の間になるよう温度制御しながら一時間かけて添加し、添加終了後にさらに1時間重合した。この時点での重合転化率は100%であった。反応液の一部を採取して、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、スチレン-イソプレンジブロック共重合体((b)成分に相当する。)の重量平均分子量を測定し、表1に示す。

【0079】

次いで、カップリング剤としてジメチルジクロロシラン0.0242部を添加して2時間カップリング反応を行ない、スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体((a)成分に相当する。)を形成させた。この後、反応器に重合停止剤としてメタノール0.04部を添加し良く混合して、(a)成分と(b)成分とからなる芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体組成物(表中では「(a)+(b)成分」と記載する。)Iを得た。反応液の一部を採取して、上記組成物I中のスチレン単位含有量を測定し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、組成物全体の重量平均分子量、および(a)成分と(b)成分の重量比を測定し、結果を表1に示す。

【0080】

(参考例2~5)

TMEDA、n-ブチルリチウム、スチレン、イソプレン、ジメチルジクロロシランおよびメタノールの量を表1に示すように変更する以外は、参考例1と同様にして、(a)成分と(b)成分とからなる芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体組成物II~Vを得た。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

	参考例				
	1	2	3	4	5
I	II	III	IV	V	
(a)+(b)成分					
重合処方(部)					
TMEDA($\times 10^{-4}$)	7.28	8.81	15.94	19.32	15.67
n-ブチルリチウム($\times 10^{-2}$)	2.67	3.24	5.86	7.10	5.76
スチレン	11.7	11.6	13.7	8.6	13.7
イソブレン	36.3	36.4	34.3	39.4	34.3
ジメチルジクロロシラン($\times 10^{-2}$)	2.42	2.93	5.19	6.79	2.03
メタノール($\times 10^{-2}$)	4	4.85	8.78	10.64	8.63
(a)+(b)成分における特性値					
全体の重量平均分子量($\times 10^3$)	307	262	171	158	125
全体のスチレン単位含有量(%)	24.28	24.28	28.57	18	28.57
(a)成分の重量平均分子量($\times 10^3$)	332	275	182	162	184
(a)成分におけるポリスチレンブロック重量平均分子量($\times 10^3$)	31	26	21	13	21
(a)成分の含有量(%)	85	90	88	95	35
(b)成分の重量平均分子量($\times 10^3$)	168	139	92	82	93
(b)成分におけるポリスチレンブロック重量平均分子量($\times 10^3$)	31	26	21	13	21
(b)成分の含有量(%)	15	10	12	5	65

【0082】

(参考例6)

耐圧反応器を用い、シクロヘキサン112部、TMEDA 0.00364部およびn-ブチルリチウム0.134部を40℃で攪拌しているところにイソブレ

ン48部を60℃に重合温度を上げながら1時間かけて添加し、イソプレン添加終了後さらに60℃で1時間重合した。イソプレンの重合転化率は100%であった。この後、反応器に重合停止剤としてメタノール0.2部を加えてよく混合してポリイソプレン(i)を得た。ポリイソプレン(i)の重量平均分子量は40,000であった。

【0083】

(参考例7)

TMEDAの量を0.000909部に、n-ブチルリチウムの量を0.0334部に変更する以外は参考例6と同様にして、ポリイソプレン(ii)を得た。ポリイソプレン(ii)の重量平均分子量は171,000であった。

【0084】

(実施例1)

芳香族ビニルーイソプレンブロック共重合体組成物Iの30%シクロヘキサン溶液85重量部に、ポリイソプレン(i)の30%シクロヘキサン溶液15重量部を加え、さらに酸化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3部を加えて混合し、混合溶液を少量ずつ85~95℃に加熱された温水中に滴下して溶媒を揮発させた。得られた析出物を粉碎し、85℃で熱風乾燥した。

上記粉碎物を、押出機の先端部に水中ホットカット装置を備えた単軸押出機に供給し、平均直径が5mm程度の、表2に示す熱可塑性エラストマー組成物からなるペレットを得た。

このペレットを用いて、上記のように、平板および圧縮永久歪を測定する試験片を得、この成形体の硬度、引張強度および圧縮永久歪を測定した。結果を表2に示す。

【0085】

(実施例2~4)

表2に示す配合処方に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形体の硬度、引張強度および圧縮永久歪を測定した。結果を表2に示す。

【0086】

(比較例1)

(c) 成分であるポリイソプレンを配合せず、表2に示す配合処方に変更した以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。成形体の硬度、引張強度および圧縮永久歪を測定し、結果を表2に示す。

(比較例2)

ポリスチレンブロックの重量平均分子量が本発明で規定する範囲より小さい(

a) 成分を用いて、表2に示す配合処方に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形体の硬度、引張強度および圧縮永久歪を測定した。結果を表2に示す。

(比較例3)

(a) 成分の配合比率が本発明で規定する範囲より少なく、(b) 成分の配合比率が本発明で規定する範囲より大きくなるように、表2に示す配合処方に変更した以外は、実施例1と同様にして、成形体の硬度、引張強度および圧縮永久歪を測定した。結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
エラストマー組成物							
全体の重量平均分子量($\times 10^3$)	267	287	227	229	171	140	112
組成物全体中のスチレン単位含有量(%)	20.64	20.64	17.00	20.64	28.57	15.3	24.28
各成分の特性値							
(a) 成分の重量平均分子量($\times 10^3$)	332	332	332	275	182	162	184
(a) 成分の含有量(%)	72.25	72.25	59.5	76.5	88	80.75	29.75
(b) 成分の重量平均分子量($\times 10^3$)	168	168	168	139	92	82	93
(b) 成分の含有量(%)	12.75	12.75	10.5	8.5	12	4.25	55.25
(c) 成分の種類	(i)	(ii)	(i)	(i)	-	(i)	(i)
(c) 成分の重量平均分子量($\times 10^3$)	40	171	40	40	-	40	40
(c) 成分の含有量(%)	15	15	30	15	0	15	15
成形体の物性値							
硬度(JIS-A)	27	31	16	27	71	29	15
引張強度(MPa)	9.2	8.7	8.1	13.3	30	9	1.5
圧縮永久歪(%)	20	27	17	39	90	95	85

【0088】

表2から、以下のようなことがわかる。

(c) 成分であるポリイソプレンを配合しない比較例1のエラストマー組成物からなる成形体は、引張強度に優れるものの、硬度が高く、圧縮永久歪に劣る。

ポリスチレンブロックの重量平均分子量が、本発明で規定する範囲より小さい
(a) 成分を配合した比較例2のエラストマー組成物からなる成形体は、硬度が
比較的低く、引張強度も十分であるが、圧縮永久歪に劣る。

(a) 成分の配合比率が本発明で規定する範囲より少なく、(b) 成分の配合
比率が本発明で規定する範囲より多い比較例3のエラストマー組成物からなる成
形体は、硬度が低いものの、引張強度および圧縮永久歪に劣る。

【0089】

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内のエラストマー組成物からな
る成形体は、硬度が低く、圧縮永久歪に優れ、十分な引張強度を有している（実
施例1～4）。

また、実施例1～4で用いたペレットは、いずれも、プロッキングし難く、取
り扱いが容易なものであった。

【0090】

【発明の効果】

本発明によれば、低硬度でありながら、圧縮永久歪に優れ、十分な引張強度を
有する熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体が提供され、該成形体は、そ
の特性を生かして各種の用途に適用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低硬度でありながら、圧縮永久歪に優れ、十分な引張強度を有する熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体を提供する。

【解決手段】 (a) 重量平均分子量が14,000～100,000のポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する、芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体55～95重量%、(b) 芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体0～40重量%および(c) 重量平均分子量が5,000～300,000のポリイソプレン5～33重量%からなり、(a)、(b) および(c) の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14～30重量%である熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-224158
受付番号	50201136152
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月31日

次頁無

出証特2003-3070165

特願2002-224158

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名

日本ゼオン株式会社